

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-287997

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl.

C30B 29/16

C01G 23/07

(21)Application number : 2000-100755

(71)Applicant : TOHO TITANIUM CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.2000

(72)Inventor : KAGOHASHI WATARU  
KONO MICHIHARU  
AZUMA MASASHI

## (54) METHOD FOR PRODUCING ANATASE-TYPE TITANIUM OXIDE SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a highly pure anatase-type titanium oxide single crystal having a large particle diameter by which the single crystal can be industrially produced at a low cost.

**SOLUTION:** This method for producing the anatase-type titanium oxide single crystal comprises carrying out an oxidation reaction by a vapor-phase reaction of titanium tetrachloride by bringing 1 L titanium tetrachloride gas into contact with 1-30 L oxygen expressed in the volume of the gases while assuming that the gases are in a standard state, to carry out the oxidation reaction at 700-850° C and to form titanium oxide particles, and heat-treating the resultant titanium oxide particles at 300-850° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-287997  
(P2001-287997A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 3 0 B 29/16		C 3 0 B 29/16	4 G 0 4 7
C 0 1 G 23/07		C 0 1 G 23/07	4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-100755 (P2000-100755)	(71) 出願人	390007227 東邦チタニウム株式会社 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
(22) 出願日	平成12年4月3日 (2000. 4. 3)	(72) 発明者	籠橋 亘 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦 チタニウム株式会社内
		(72) 発明者	河野 通晴 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦 チタニウム株式会社内
		(74) 代理人	100098682 弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大粒径で、高純度のアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法であって、工業的にかつ低コストで製造可能とする方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法は、四塩化チタンの気相反応において、標準状態と仮定したときのガスの体積を、四塩化チタンガス11に対し、酸素1～301の割合で接触させ、700～850℃で酸化反応を行い酸化チタン粒子を生成させ、次いで、該酸化チタン粒子を300～850℃で加熱処理するものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 四塩化チタンの気相反応において、標準状態と仮定したときのガスの体積を、四塩化チタンガス1 l に対し、酸素1～30 l の割合で接触させ、700～850℃で酸化反応を行い酸化チタン粒子を生成させ、次いで、該酸化チタン粒子を300℃以上850℃未満且つ前記酸化反応の反応温度よりも低い温度で加熱処理することを特徴とするアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記酸化反応の反応温度が750～850℃であることを特徴とする請求項1記載のアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法。

【請求項3】 得られるアナターゼ型酸化チタン単結晶の粒径が0.1 μm以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒、光学材料等に利用しうる大粒径で高純度のアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化チタン微粒子は、白色顔料として古くから利用されており、近年はコンデンサ、サーミスタの構成材料またチタン酸バリウムの原料等電子材料に用いられる焼結材料に広く利用されている。また、酸化チタンの単結晶は可視光付近の波長領域において大きな屈折率を示すため、可視光領域では殆ど光吸収は起こらない。このことから、最近化粧料、医薬あるいは塗料等の紫外線遮蔽が要求されるような材料にも広く使用されている。さらに、酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することによって酸化チタンが励起されて、伝導帯に電子また価電帯に正孔が生じるが、この電子による還元力また正孔による酸化力を利用した光触媒反応の用途開発が盛んに行われている。この酸化チタン光触媒の用途は非常に多岐に渡っており、水の分解による水素の発生、排ガス処理、空気清浄、防臭、殺菌、抗菌、水処理、照明機器等の汚れ防止等、数多くの用途開発が行われている。

【0003】上記のような酸化チタンの用途のうち、近年光触媒用としての酸化チタンが特に注目されており、ルチル型、アナターゼ型およびブルッカイト型の結晶構造のうち微粒子のアナターゼ型酸化チタン単結晶がその光触媒活性の高さから、主に光触媒材料として用いられている。

【0004】一方、酸化チタンの単結晶は、最近アイソレータの偏光子や検光子の光学材料や、大口径の単結晶は薄膜形成用基材として使用されている。従来その製法は、ベルヌーイ法、浮遊帯域溶融法（FZ法）或いはEFG（Edge-defined Film Growth）法などの溶融成

長法によって製造されていた。これらの方法は、酸化チタンの粉末をルツボ内で1800℃以上の酸化チタンの融点以上に加熱し溶解させるため、得られる酸化チタン単結晶はすべてルチル型であった。

【0005】また、アナターゼ型酸化チタン単結晶については、種々文献等とその製法あるいは物性が紹介されている。例えば、「水熱法により結晶化した単分散酸化チタン微粒子の成形性及び焼結性」日本セラミックス協会学術論文誌（VOL. 103, NO. 6 PAGE. 552-556 1995）には、アルコキシチタンを水熱加水分解し、アナターゼ型酸化チタンを生成させ、その後結晶を成長させアナターゼ型単結晶を調製している。また、「Ultrafine Titania by Flame Spray Pyrolysis of a Titanatane Complex.」J. Eur. Ceram. Soc.（VOL. 18, NO. 4 PAGE. 287-297 1998）では、キレート金属アルコキシドを火炎噴射熱分解によって、アナターゼ型単結晶を製造している。

【0006】一方、従来酸化チタンの製法のうち気相酸化法と呼ばれる方法として、四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる方法、あるいは燃焼して水を生成する水素ガス等の可燃性ガスと酸素を燃焼バーナーに供給し火炎を形成し、この中に四塩化チタンを導入する所謂火炎加水分解法などがある。特開平6-340423号公報には、四塩化チタン、水素及び酸素の混合ガスを気相において燃焼させて四塩化チタンの加水分解により酸化チタンを製造する火炎加水分解方法において、該混合ガス中の四塩化チタン、水素及び酸素を特定のモル比で反応させる方法が開示されている。また、特開平8-217654号公報には、チタン化合物を火炎加水分解法において、水素含有ガス中にチタン化合物を、二酸化チタン換算で50～300 g/m<sup>3</sup> 供給し、300～1500℃の温度で火炎加水分解した平均粒径0.04～0.15 μm の結晶質の紫外線遮蔽化粧料用酸化チタン微粒子が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術で得られるアナターゼ型酸化チタン単結晶は、その粒径がいずれも数nm～数10nmと超微粒子であり、実際にはこれらの一次粒子が凝集した二次粒子であった。そのため、光触媒として用いたときの分散性が悪く、さらにその取り扱いが非常に困難であった。

【0008】一方、従来の四塩化チタンを気相で酸化し酸化チタンを製造する方法は、低コストで高純度の酸化チタンが得られ、また比較的高温で反応を行うためルチル型酸化チタンを得るには有利であり、さらにアナターゼ型酸化チタンも得られるが、結晶を成長させ大粒径の単結晶を得ることはできなかった。

【0009】従って、本発明の目的は、大粒径で、高純

度のアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法であって、工業的にかつ低コストで製造可能とする方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者は、低コストで製造可能な酸化チタンの製造方法について鋭意検討を重ねた結果、特定条件の四塩化チタンの気相反応法によれば、大粒径で高純度であり、光触媒などに好適なアナターゼ型酸化チタン単結晶を製造しうる方法を見出し本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明は、四塩化チタンの気相反応において、標準状態と仮定したときのガスの体積を、四塩化チタンガス11に対し、酸素1～301の割合で接触させ、700～850℃で酸化反応を行い酸化チタン粒子を生成させ、次いで、該酸化チタン粒子を300℃以上850℃未満且つ前記酸化反応の反応温度よりも低い温度で加熱処理することを特徴とするアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法を提供するものである。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0013】本発明のアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法は、原料として四塩化チタンおよび酸素の2成分を接触させ、四塩化チタンを気相において酸化反応させ、酸化チタン粒子を先ず生成させる。これらの原料の他、水素、水蒸気あるいは燃焼して水を生成するプロパン等の可燃性ガスも併用し得る。

【0014】上記各成分を接触し反応させる際の上記各成分の反応部への供給量比としては、標準状態と仮定したときのガスの体積が、四塩化チタン11（ガス）に対し、酸素が通常1～301、好ましくは2～201、特に好ましくは4～101である。さらに本発明では必要に応じて水素あるいは水蒸気を上記成分以外に供給することも可能であり、その際の水素又は水蒸気の供給量比は、標準状態と仮定したとき、水素ガスが四塩化チタン11（ガス）に対し通常0.1～101、好ましくは0.1～51であり、水蒸気が通常0.05～1.01、好ましくは0.1～0.51である。

【0015】上記各原料ガスの供給量は、反応スケールあるいは各ガスを供給するノズル径等により異なるので適宜設定するが、反応部での各ガス、特に四塩化チタンガスの供給速度は反応部の燃焼炎が乱流域になるように設定することが望ましい。

【0016】本発明は、上記の四塩化チタンガス及び酸素、また必要に応じて水素または水蒸気を反応炉に供給し、気相で接触させ反応させる。これら各成分の供給方法としては、種々の方法が採用し得るが、具体的には、以下の方法が好ましい；

1) 四塩化チタンガスと、酸素ガスの供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させ独立に反応炉に供給

する方法、

2) 四塩化チタンガスと、酸素ガス及び水素ガスの混合ガスの供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させ独立に反応炉に供給する方法、

3) 四塩化チタンガスと、酸素ガス及び水蒸気の混合ガスの供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させ独立に反応炉に供給する方法。

【0017】先ず、上記各成分を反応炉内に導入し、所定温度の下四塩化チタンを酸化反応させアナターゼ型酸化チタン粒子を生成させる。本発明においてアナターゼ型酸化チタンを気相酸化反応で形成するためには、酸化チタンが生成する温度以上でありかつ酸化チタンの結晶構造がルチル型に転移する温度より低い温度で反応を行う必要がある。上記酸化反応の反応温度は、700～850℃、好ましくは750～850℃、特に好ましくは750～830℃である。

【0018】次いで、生成したアナターゼ型酸化チタン粒子に加熱処理を施しその結晶を成長させる。加熱処理の温度は、300℃以上850℃未満、好ましくは300～800℃、特に好ましくは500～750℃、さらに好ましくは500℃以上700℃未満で、且つ酸化反応の反応温度よりも低い温度である。該加熱処理の温度と酸化反応の反応温度との差としては、通常50℃以上、好ましくは100℃以上、特に好ましくは200℃以上、さらに好ましくは300℃以上である。このように加熱処理の温度を酸化反応の反応温度に対して低い温度とすることにより、生成した1次粒子の2次凝集やルチル型結晶への転移を防ぎ、アナターゼ型酸化チタン単結晶を成長させて大粒径にするため好ましい。また、加熱処理の時間としては、得られるアナターゼ型酸化チタン単結晶の粒径により異なるが、0.1μm以上のものを得る場合は通常30分以上、1.0μm以上のものを得る場合は通常60分以上である。ここで、加熱処理とは、前記酸化反応が終了して系内の温度が前記加熱処理の温度まで低下したときから始まる工程をいう。

【0019】なお、従来のルチル型あるいはアナターゼ型の凝集粒子を得る方法では、酸化チタン粒子を生成させた後、生成粒子の成長及び凝集を防ぐために、少なくとも酸化チタン粒子が焼成せず且つ2次凝集しない温度以下、具体的には300℃未満まで冷却を行っていた。これに対し、本発明では反応後の生成粒子の少なくとも酸化チタン粒子が焼成せず且つ2次凝集しない温度以下までの冷却を行わず、生成粒子に所定の加熱処理を施して結晶を成長させるため、大粒径のアナターゼ型酸化チタン単結晶を得ることが可能である。

【0020】得られたアナターゼ型酸化チタン単結晶は、冷却し、その後必要に応じて分級、あるいは篩分を行う。アナターゼ型酸化チタン単結晶の冷却方法としては、通常、上記加熱処理の後工程に冷却工程を設けることにより、生成アナターゼ型酸化チタン単結晶を冷却す

る方法が挙げられる。具体的には反応部のあとに冷却ジャケットを具備した冷却部を設ける。

【0021】上記各成分のうち特に四塩化チタンガスおよび酸素は、窒素等の不活性ガスで希釈して反応部に供給してもよい。その際の、四塩化チタンの希釈率は、標準状態と仮定したとき、四塩化チタンガス11に対し、不活性ガスが通常0.1～101、好ましくは0.3～11である。また酸素の希釈率は、標準状態と仮定したとき、酸素ガス11に対し、不活性ガスが通常0.1～101、好ましくは0.3～11である。

【0022】各成分あるいは混合ガスの供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させる手段としては、種々の方法を採用し得るが、その供給管を内管と外管とが同軸的に配された多重管とすることが好ましい。すなわち、多重管の供給管を用いて上記の各成分あるいは混合ガスを供給すること、特に、最も内側の管から四塩化チタンガス、その外側の管から酸素ガスを供給させることにより、反応が均一となり、粒子性状の良好なアナターゼ型酸化チタン単結晶が生成される。

【0023】本発明のアナターゼ型酸化チタン単結晶の製造方法において用いられる反応炉としては、例えば多重管等の各成分の供給管が上部に設けられた、縦型反応炉が好ましい。

【0024】また、反応炉内に供給される各成分あるいは混合ガスは、反応炉内に供給する前に予熱し供給することが好ましい。この予熱は後述する反応炉内での反応の温度範囲で行うことが望ましい。

【0025】以下本発明のアナターゼ型酸化チタン単結晶の具体的な製法の一例を示す。

【0026】まず、液状の四塩化チタンを予め加熱し、気化させ、必要に応じて窒素ガスで希釈し反応炉に導入し、同時に、酸素ガス及び／又は水蒸気を必要に応じて窒素ガスで希釈して反応炉に導入し、酸化反応を行う。

$$\text{ルチル化率(重量\%)} = 100 - 100 / (1 + 1.2 \times I_r / I_a) \quad (1)$$

【0031】なお、ピーク面積( $I_r$ )及びピーク面積( $I_a$ )は、X線回折スペクトルの該当回折線におけるベースラインから突出した部分の面積をいう。その算出方法は公知の方法で行えばよく、例えば、コンピュータ計算、近似三角形化などの手法により求められる。

【0032】本発明で得られたアナターゼ型酸化チタン単結晶は、比表面積が通常 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、好ましくは $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、特に好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0033】本発明で得られるアナターゼ型酸化チタン単結晶は、Fe、Al、SiおよびNaの含有量が通常各々100ppm未満、好ましくは20ppm未満、さらに好ましくは10ppm未満であり、かつClの含有量が通常1000ppm未満、好ましくは200ppm未満、さらに好ましくは100ppm未満である。本発明で得られるアナターゼ型酸化チタン単結晶は、四塩化チタンを気相

酸化反応の反応温度は $700 \sim 850^\circ\text{C}$ 、好ましくは $750 \sim 830^\circ\text{C}$ である。本発明では、大粒径かつ高純度で、光触媒などに好適なアナターゼ型酸化チタン単結晶を得るために、比較的低温で酸化反応を行う。

【0027】上記の酸化反応によりアナターゼ型酸化チタン粒子を生成させ、その後該酸化チタン微粒子を冷却せず、所定の加熱処理を施すことにより結晶粒子を成長させる。その後得られたアナターゼ型酸化チタン単結晶を冷却する。冷却手段としては、通常冷却ジャケットを具備した冷却槽等が用いられ、同時に空気あるいは窒素ガス等の不活性ガスを生成したアナターゼ型酸化チタン単結晶と接触させて冷却する。

【0028】その後生成したアナターゼ型酸化チタン単結晶を捕集し、アナターゼ型酸化チタン単結晶中に残留する塩素ガスを、真空加熱、空気あるいは窒素ガス雰囲気中での加熱あるいはスチーム処理等の加熱処理あるいはアルコールとの接触処理により除去してアナターゼ型酸化チタン単結晶を得ることができる。

【0029】以上のようにして得られたアナターゼ型酸化チタン単結晶は、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上と大粒径であり、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ である。ここで粒径は、電子顕微鏡(SEM)により測定したものである。

【0030】また、本発明で得られるアナターゼ型酸化チタン単結晶は、ルチル化率が通常50%以下、好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下であり、アナターゼリッチの結晶構造を有する。ここで、ルチル化率は、ASTM D3720-84の方法に従いX線回折測定を行い、ルチル型結晶酸化チタンの最強回折線(面指数110)のピーク面積( $I_r$ )と、アナターゼ型結晶酸化チタンの最強回折線(面指数101)のピーク面積( $I_a$ )を求め、次式(1)により算出されるものである。

酸化反応させる気相法によって製造されるため、液相法で得られる酸化チタンのような不純物元素が混入したり残留することがない。このため、本発明で得られるアナターゼ型酸化チタン単結晶は、酸化チタン以外の他成分を殆ど含有していない高純度のアナターゼ型酸化チタン単結晶であるので、光触媒に利用した際、酸化チタン本来の特性が変化せず優れた効果を得ることができる。

【0034】本発明の方法により製造されるアナターゼ型酸化チタン単結晶は、光触媒などの用途に有効である。

【0035】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。また、実施例及び比較例において、酸化チタン微粒子の粒径(SEM径)、比表面積、X線回折測定方法および不純物の含有量は以下の方法により測

定した。また、単結晶の特定および評価は以下の方法で行った。

1) 平均粒径：電子顕微鏡（SEM）により微粒子を観

察し、インターセプト法により測定した（解析数200個）。

2) X線回折測定条件：以下の条件で測定した。

回折装置	RAD-1C（株式会社リガク製）
X線管球	Cu
管電圧・管電流	40kV、30mA
スリット	DS-SS：1度、RS：0.15mm
モノクロメータ	グラファイト
測定間隔	0.002度 10
計数方法	定時計数法

また、ルチル化率は、前述の如く、ASTM D 3720-84 に従いX線回折パターンにおける、ルチル型結晶酸化チタンの最強干渉線（面指数110）のピーク面積（ $I_r$ ）と、アナターゼ型結晶酸化チタンの最強干渉線（面指数101）のピーク面積（ $I_a$ ）を求め、これらを上記式（1）に代入して求めた。

3) 比表面積：BET 法により測定した。

4) 不純物の定量：酸化チタン中のFe, Al, SiおよびNa成分は原子吸光法により測定した。酸化チタン中のCl成分は吸光光度法により測定した。

5) 単結晶の特定および評価：電界放射型透過電子顕微鏡（日立製作所HF-2000）により、その電子回折パターンを解析し、結晶型および結晶性の同定を行った。

#### 【0036】実施例1

四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる気相法によりアナターゼ型酸化チタン単結晶を調製した。まず、内径400mmの多重管バーナーを上部に具備した気相反応管において、多重管バーナーに、約830℃に予熱し酸化させた四塩化チタンを供給し、一方別の供給ノ

ズルより830℃に予熱した酸素ガスを供給し、気相反応管内で約830℃にて酸化反応させ、酸化チタン微粒子を生成させた。このとき四塩化チタンは標準状態として810ml/分、酸素ガスは1100l/分でそれぞれ供給した。その後、冷却せず生成したアナターゼ型酸化チタン粒子を350～400℃で120分間保持する加熱処理を行った。このようにして得られた酸化チタン粒子は、アナターゼ型であり、また結晶粒界のない単結晶であった。粒径、ルチル化率、比表面積、及び不純物の含量を表1に示す。また、得られたアナターゼ型酸化チタン単結晶のSEM写真を図1に示す。

#### 【0037】実施例2

反応温度を800℃にした以外は実施例1と同様に酸化チタン粒子を調製した。単結晶の同定および評価を行ったところ、単結晶であった。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、及び不純物の含量を表1に示す。

#### 【0038】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
SEM径 ( $\mu\text{m}$ )	1.2	1.3	1.0	1.8
ルチル化率 (%)	20	23	99	98
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1.4	1.2	1.6	0.8
不純物の含量(ppm)				
Fe	10	10	10	10
Al	10	10	10	10
Si	10	10	10	10
Na	10	10	10	10
Cl	100	80	110	120

#### 【0039】比較例1

反応温度を1000℃にした以外は実施例1と同様に酸化チタン粒子を調製した。得られた酸化チタン粒子の粒

径、ルチル化率、比表面積、及び不純物の含量を表1に示す。単結晶の同定および評価を行ったところ、単結晶ではなかった。また、得られた酸化チタン単粒子のSE

M写真を図2に示す。

【0040】比較例2

反応後生成した酸化チタン粒子を冷却した以外は実施例1と同様に酸化チタン粒子を調製した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、及び不純物の含量を表1に示す。単結晶の同定および評価を行ったところ、単結晶ではなかった。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明で得られる

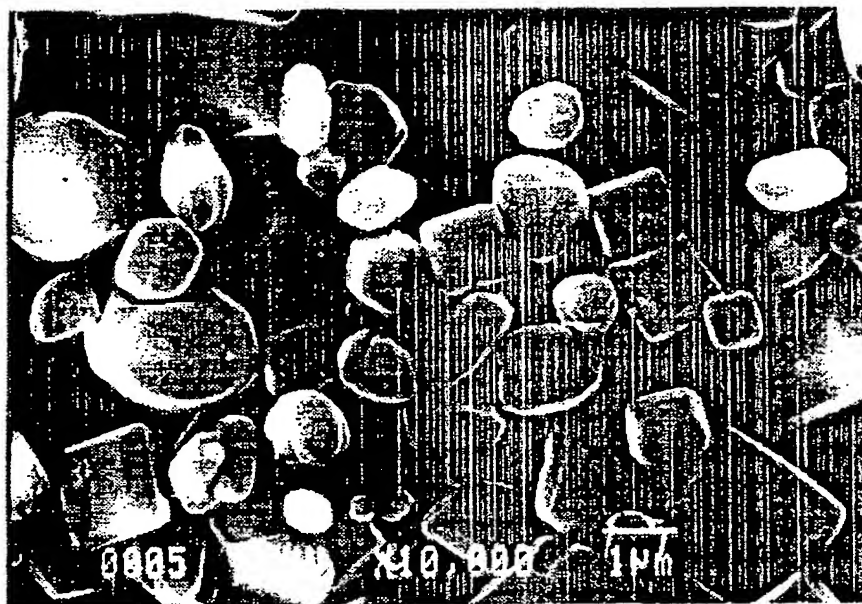
アナターゼ型酸化チタン単結晶は、従来のものとは異なり、その粒径が大きくかつ不純物成分の少ない高純度のアナターゼ型酸化チタン単結晶であり、光触媒などの材料としての用途に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で調製された酸化チタン単結晶のSEM写真である。

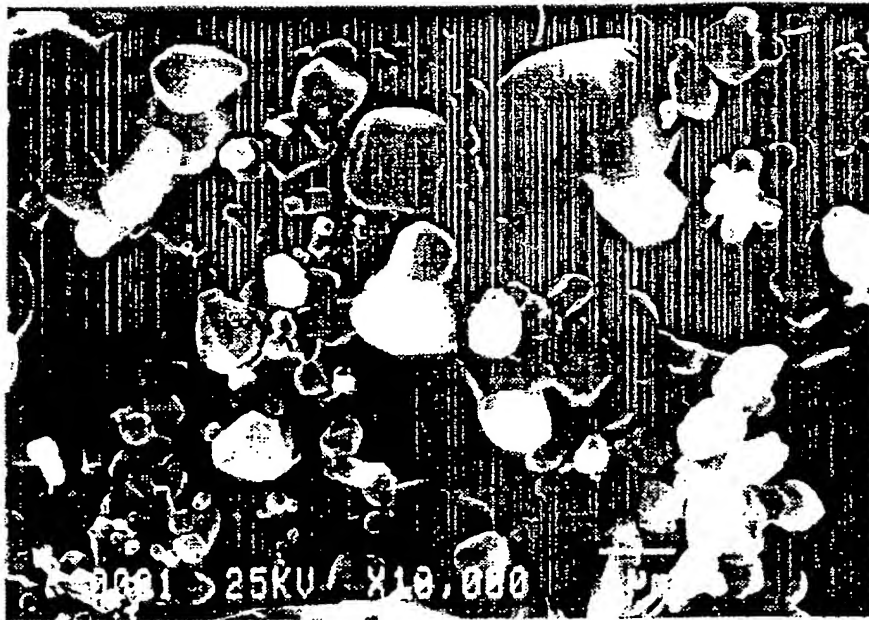
【図2】比較例1で調製された酸化チタン粒子のSEM写真である。

【図1】



BEST AVAILABLE COPY

【図2】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 我妻 正志  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦  
チタニウム株式会社内

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB04 CC03 CD04 CD07  
4G077 AA01 BB04 DB23 FE20 HA20